

明細書

電極複合体および電解質、ならびにレドックスキャパシター

技術分野

5 本発明は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を用いた電気化学素子・レドックスキャパシター、また、必須成分としてイオン性液体及び導電性高分子を含む電解質と電極との複合体に関し、また、導電性高分子のレドックス反応を利用する電気化学蓄電素子における電解質と電極との複合体、およびその複合体を構成する電極複合体や、電解質、に関する。

背景技術

10 電気化学素子は電気化学反応を利用した素子であり、電池、コンデンサ、燃料電池などのエネルギー蓄積に用いられる素子を含む。この様な素子において古くから導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を利用することが考えられてきた。しかしながら導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応は繰り返し安定性に欠け、反応を繰り返しているうちにドーピングが起きなくなるという問題があり、この様な
15 原理に基づく電気化学素子は実用化されていないのが実情である。

電気二重層キャパシターは、電圧を加えた時に電極と電解質との界面に生じる電気二重層容量を利用した蓄電用電気化学素子である。この電気二重層容量による蓄電のメカニズムは、電気化学反応を伴う二次電池に比較してより早い充放電が可能で、繰り返し寿命特性にも優れていると言う特徴を有している。しかしながら、電気二重層キャパシターは二次電池に比べてそのエネルギー密度がはるかに小さいと言う欠点がある。電気二重層容量は電極の表面積に比例することから、表面積の大きなアルカリ賦活した活性炭が一般に電極として用いられている。
20 しかしながら、この様に表面積が大きな活性炭電極を用いても、電気二重層キャパシターのエネルギー密度は5 Wh/kg程度に留まっており、その容量密度は
25 二次電池に比較して1/10以下である。

その様な現状に鑑み、電気二重層キャパシターの容量密度を飛躍的に向上させるために、導電性高分子による擬似容量を用いた蓄電器が提案されている。擬似容量は、電気二重層容量とは異なり、電極界面での電子移動過程（ファラデー過

程)を伴って蓄えられる。また、擬似容量が発現する過程でも、界面で電気二重層が形成されるため、電気二重層容量と擬似容量とが並行して発現し、結果として大容量化につながる。この様な擬似容量は導電性高分子を用いる場合には導電性高分子のレドックス反応、すなわちドーピング、脱ドーピング反応によって発現する。

- 5 このレドックス反応によって発現する擬似容量は、理論的には電気二重層容量の 10^6 倍と見積もられ、従って、擬似容量を利用したキャパシター（レドックスキャパシターという）は、電気二重層容量のみを利用する従来の電気二重層キャパシターに比べて、飛躍的に高容量なキャパシターとなる。

- 10 一例として、導電性高分子膜によって構成される電気二重層キャパシターに関する出願も有る（特開平6-104141号公報）。

以上述べた様に、擬似容量を用いた電気二重層キャパシター（レドックスキャパシター）は画期的な特性を発現できる素子ではあるが、二つの大きな技術的な問題のために実用化には至っていない。

- 15 第一は、導電性高分子が脱ドーピング状態では絶縁体であるために電極として動作しないという問題である。第二は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性が悪いという問題である。第一の課題については、高比表面積を有する炭素材料の表面が導電性高分子によって被覆された構造の炭素／導電性高分子複合体からなる蓄電素子用電極に関する提案（特開平2003-109875号公報）がある。

- 20 一方、第二の課題である導電性高分子のドーピング・脱ドーピング反応の繰り返し安定性については課題の基本的な解決がなされていないのが実情である。

- 25 以上の様な電気化学素子に関連した技術とは別に、近年常温で液体状である熔融塩が開発され注目されている。これらはイオン性液体と呼称され、イミダゾリウムやピリジニウム等の四級塩カチオンと適当なアニオン（ Br^- 、 AlCl_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- など）との組合せで構成される。イオン性液体は、不揮発性、不燃性、化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を持ち、各種合成や触媒反応などの化学反応に用いられ再利用可能なグリーン溶媒として注目されている。

また、アルミ電解コンデンサの電解質としての可能性を有機酸オニウム塩（イオン性の固体が主で、一部イオン性の液体を含む）で検討した例（特開平2003-22938号公報）も有る。また、Liイオン電池の電解質および電気二重層キャパシターの電解質としての検討もなされている。電気二重層キャパシターへの応用は、イオン性液体の電位窓が比較的大きい事を利用したもので、またイオン性液体を電解液として用いる事により、電気二重層容量を大きくすることができる。

発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の改良された導電性高分子膜を使用した電極複合体を提供する事であり、さらにはこの様な特性を実現する導電性高分子を含む電解質と電極との複合体を提供する事である。この様な導電性高分子複合体は擬似容量を用いた電気二重層キャパシターの電極材料として適用が可能であるばかりでなく、導電性高分子の酸化還元反応を利用したレドックスキャパシターに広く適用できる。また、これらのレドックスキャパシターに好ましい電解質を提供することである。

課題を解決するための手段

1. 本発明の第1は、

導電性高分子と電極とを含む、レドックスキャパシター用電極複合体、である。

2. 本発明の第2は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、更にイオン性液体を含むことを特徴とする、本発明の第1に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、である。

3. 本発明の第3は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、更にイオン性液体を含む、かつ、本発明の第1に記載の導電性高分子が前記イオン性液体を構成するアニオン成分と同一のアニオンをドーパントとして含むことを特徴とする、レドックスキャパシター用電極複合体、

である。

4. 本発明の第4は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、電解重合により得られることを特徴とする、本発明の第1に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、

5 である。

5. 本発明の第5は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、イオン性液体の存在下における電解重合により得られることを特徴とする、本発明の第1に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、

10 である。

6. 本発明の第6は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、スルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) または、カルボキシラト ($-COO^-$) または BF_4^- から選ばれる1種以上のイオンを構成成分として含むイオン性液体の存在下における電解重合により得られることを特徴とする、本発明の第1に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、
15 である。

7. 本発明の第7は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、有機溶媒の存在下における電解重合により得られることを特徴とする本発明の第1に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、
20 である。

8. 本発明の第8は、

本発明の第1から第7のいずれかに記載の導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリキノン、および、これらの高分子の誘導体、及びアミノ基を有する芳香族化合物を重合してなる高分子から選ばれる少なくとも1種類以上であることを特徴とする、本発明の第1に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、
25 である。

9. 本発明の第9は、

本発明の第1に記載の導電性高分子が、本発明の第1に記載の電極の表面に担持されてなることを特徴とする、本発明の第1に記載記載のレドックスキャパシター用電極複合体、

5 である。

また、電極複合体に使用される導電性高分子が、前記炭素材料の表面に担持されてなることが好ましい。

10. 本発明の第10は、

10 本発明の第9に記載の電極が炭素材料であることを特徴とする、本発明の第9に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、
である。

本発明の電極複合体は、炭素材料を用いることが好ましい。

11. 本発明の第11は、

15 導電性高分子膜と電極とを含む、レドックスキャパシター用電極複合体、
である。

12. 本発明の第12は、

本発明の第11に記載の導電性高分子膜の実使用状態における厚みが0.1～1000 μm であることを特徴とする、本発明の第11に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、
20 である。

13. 本発明の第13は、

本発明の第11に記載の導電性高分子膜を25℃48時間乾燥させたときにおける厚みが0.05～500 μm であることを特徴とする、本発明の第11に記載のレドックスキャパシター用電極複合体、
25 である。

14. 本発明の第14は、

イオン性液体を必須成分とするレドックスキャパシター用の電解質、
である。

15. 本発明の第15は、

イオン性液体を必須成分とする電解質と、本発明の第1～第13に記載のレドックスキャパシター用電極複合体と、からなるレドックスキャパシター、である。

5 本発明のレドックスキャパシターは、イオン性液体を必須成分とする事が、好ましい。

16. 本発明の第16は、

本発明の第15に記載のイオン性液体を必須とする電解質が、スルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) または、カルボキシラト ($-COO^-$) または BF_4^- を含むことを特徴とする、本発明の第15に記載のレドックスキャパシター、である。

17. 本発明の第17は、

本発明の第15に記載のイオン性液体を必須とする電解質が、更に有機溶媒を含むことを特徴とする、本発明の第15に記載のレドックスキャパシター、である。

イオン性液体に有機溶媒を加えた電解質は、レドックスキャパシター用として、より好ましい。

18. 本発明の第18は、

有機溶媒 (A) とイオン性液体 (B) の重量比 (A) / (B) が5以下であることを特徴とした、本発明の第17に記載のレドックスキャパシター、である。

有機溶媒を含む電解質の場合、本発明のレドックスキャパシターにおける有機溶媒 (A) とイオン性液体 (B) の重量比 (A) / (B) は5以下であり、さらに好ましくは、0.6～1.6、最も好ましくは0.8～1.2である事を特徴としている。重量比が5よりも多い場合は、溶液の粘度が低下するメリットもあるものの、導電性高分子近傍でのイオン性液体のドーパント濃度が低下し、ドーブ反応がスムーズに起きにくいという傾向が有る。

19. 本発明の第19は、

電気エネルギーの貯蔵と放出に、電極材料の酸化還元、電気二重層における充放電、電極表面でのイオンの吸脱着のすべてあるいは一部を利用する、少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含むレドックスキャパシターであって、前記導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応が前記イオン性液体溶液中で行なわれることを特徴とする、本発明の第15～第18のいずれかに記載のレドックスキャパシター、

5 である。

本発明のレドックスキャパシターは、電気エネルギーの貯蔵と放出に、電極材料の酸化還元、電気二重層における充放電、電極表面でのイオンの吸脱着のすべて

10 あるいは一部を利用する、少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含み、かつ前記導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応が前記イオン性液体溶液中で行なわれることを特徴とする。

20. 本発明の第20は、

少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含み、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を利用した、本発明の第15～第19のいずれかに記載のレドックスキャパシターに用いられる請求項14記載の電解質と、電極との複合体であって、

15 前記イオン性液体を構成するアニオン成分と導電性高分子のドーパントの一部とが同一成分であることを特徴とする、複合体、

20 である。

21. 本発明の第21は、

少なくとも一つの電極がポリピロール膜を複合化した電極からなることを特徴とする、請求の範囲第20項記載の複合体、

25 である。

発明を実施するための最良の形態

上記、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性向上の課題を解決するために、本発明者らは、種々の検討を行った。まず、電解液中で繰り返しドーピング、脱ドーピング反応を行っている間にしだいにドーピング反応が起きなくなる原因は、脱ドーピングされたドーパントが電解液中に拡散して、ドーピング時に導電

性高分子の近傍に有効なドーパントが存在しなくなるためである。

そこで我々は、導電性高分子とイオン性液体との組み合わせについて検討した。イオン性液体を構成するアニオン成分として導電性高分子のドーパントともなり得る成分を選択すれば、ドーパントを常に導電性高分子の近傍に存在させる事ができる筈である。その様な考察から、我々は種々のイオン性液体を合成し、そのイオン性液体中で導電性高分子のドーブ、脱ドーブ反応実験を行った。その結果、イオン性液体中では通常の溶媒中に比べて導電性高分子のドーブ、脱ドーブ反応が著しく安定になる事を発見し、本発明を成すに至った。この様なイオン性液体中ではドーブ、脱ドーブ反応を繰り返している間にイオン性液体を構成するアニオン成分が導電性高分子のドーパントとして取り込まれ、イオン性液体を構成するアニオン成分と導電性高分子のドーパントの一部とが同一成分であるイオン性液体・導電性高分子複合体が形成されと考えられ、このイオン性液体・導電性高分子複合体は、優れたドーブ、脱ドーブ反応繰り返し安定性の発現に寄与するものと考えられる。

すなわち、本発明は、背景技術の項で述べたイオン性液体の電位窓の大きさを利用した電気二重層キャパシターの容量拡大の取り組みではなく、あくまで擬似容量を利用した電気二重層キャパシターの容量拡大及び擬似容量の繰り返し安定性向上の取り組みである。

<導電性高分子>

次に本発明に好ましく用いられる導電性高分子について述べる。

本発明に用いられる導電性高分子は特に限定されるものではないが、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリキノン、および、これらの高分子の誘導体、及びアミノ基を有する芳香族化合物を重合してなる高分子から選ばれる少なくとも1種類以上、が好ましく用いられる。

例えばポリチオフェンの誘導体は、1-4ジオキシチオフェンモノマーから合成されるポリチオフェン誘導体や、3-メチルチオフェンモノマーから合成されるポリチオフェン誘導体などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。ポリキノンの誘導体としては、置換基を有するベンゾキノンモノマー

から合成されるポリベンゾキノン誘導体や、置換基を有するナフトキノンモノマーから合成されるポリナフトキノン誘導体や、置換基を有するアントラキノンモノマーから合成されるポリアントラキノン誘導体等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

- 5 また、アミノ基を有する芳香族化合物とは、芳香族環のいずれかの位置に1以上のアミノ基を置換基として有する各種芳香族化合物（芳香族化合物の例として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、p-キノン、ナフトキノン、アントラキノン）のことである。

- 10 芳香族環のいずれかの位置に1以上のアミノ基を置換基として有するベンゼン誘導体としては、アニリン、ジアミノベンゼンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。芳香族環のいずれかの位置に1以上のアミノ基を置換基として有するナフタレン誘導体としては、1-アミノナフタレン、1, 2-ジアミノベンゼンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。芳香族環のいずれかの位置に1以上のアミノ基を置換基として有するアントラセン誘導体としては、1-アミノアントラセン、1, 5-ジアミノアントラセンなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。

これらの導電性高分子の合成法としては、電解重合法、有機金属化学的縮重合が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

<電極>

- 20 本発明に関する電極は、レドックスキャパシター用として用いることができるかぎりにおいては、特に素材を限定される物ではない。比表面積が大きい物質であることが好ましい。

<レドックスキャパシター>

- 25 本発明のレドックスキャパシターとは、擬似容量を利用して、電気二重層キャパシターの容量拡大をしたキャパシターである。

本発明のレドックスキャパシターとは、電気エネルギーの貯蔵と放出に、電極材料の酸化還元、電気二重層における充放電、電極表面でのイオンの吸脱着のすべてあるいは一部を利用するものであり、金属酸化物電極系、可逆レドックス溶

液系、アンダーポテンシャル系等を含めた電気化学キャパシターの種類である。

一般的に、活物質レベルで容量密度120Wh/kg, 出力密度20kw/kg 程度以上で、数秒以内に高速度充放電可能な電気化学キャパシターが開発されている。

＜導電性高分子と電極とを含む、レドックスキャパシター用電極複合体＞

5 本発明でいう電極複合体とは、導電性高分子と、電極とからなるものをいう。

導電性高分子と電極を含み、かつ、レドックスキャパシター用として使用できる限りにおいては、電極複合体の形態は特に限定されない。レドックスキャパシター用電極複合体の効果・作用は、電気二重層キャパシターの容量を、導電性高分子由来の擬似容量によって増大させることである。

10 ＜イオン性液体＞

本発明に好ましく用いられるイオン性液体について述べる。

イオン性液体はイオンのみから構成されているにもかかわらず常温で液体である物を言い、イミダゾリウムなどのカチオンと適当なアニオンの組合せで構成される。

15 本発明の目的に適当なイオン性液体を構成するカチオンとしては、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、トリアジン誘導体カチオン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。中でもイミダゾリウムカチオンは使い易さの観点から本目的のカチオンとして好ましく用いられる。

20 ＜イオン性液体を構成するアニオン成分＞

一方、イオン性液体を構成するアニオン成分としては、 Br^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 $\text{R}_\text{A}\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHR}_\text{A}\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 SO_4^{2-} などを例示する事ができるが、これらに限定されるものではない。

ここで R_A は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示し、フッ素を含んでいても良い。

さらに、カルボキシラト ($-\text{COO}-$) を含むアニオンである、 $\text{R}_\text{B}\text{COO}^-$ 、 $^-\text{OOCR}_\text{B}\text{COOH}$ 、 $^-\text{OOCR}_\text{B}\text{CCOO}^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHR}_\text{B}\text{COO}^-$

(ここで R_B は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示し、フッ素を含んでいても良い。)は、本目的に好ましく用いられる。

また、スルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) を含むアニオンである、 $R_CSO_3^-$ 、
5 $R_COSO_3^-$ (ここで R_C は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示し、フッ素を含んでいても良い。)、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、などは本目的に好ましく用いられる。

また、さらに、 BF_4^- を用いると、低粘度のイオン性液体が得られ、本発明の
10 目的に好ましく用いることができる。

本発明に好ましく用いられるイオン性液体は、公知の方法を用いて、上記のアニオンとカチオンを組み合わせることで合成することができる。具体的には、アニオン交換法、酸エステル法、中和法である。

<導電性高分子が、更にイオン性液体を含む>

15 「導電性高分子が、更にイオン性液体を含む」とは、イオン性液体を含む導電性高分子のことを言う。導電性高分子に後からイオン性液体を含浸させたものであってもよく、また、導電性高分子の合成過程からイオン性液体が共存しているものであっても良い。なお、このイオン性液体を構成するカチオン成分やアニオン成分は、導電性高分子のドーパントとなり得る成分であってもよく、また導電
20 性高分子のドーパントとなり得ない成分であってもよい。導電性高分子のドーパントとならない場合であっても、導電性高分子の中に含まれる(導電性高分子と共存する)ことは可能である。

<導電性高分子が、イオン性液体を構成するアニオン成分と同一のアニオンをドーパントとして含む>

25 「導電性高分子が、イオン性液体を構成するアニオン成分と同一のアニオンをドーパントとして含む」とは、イオン性液体を含む導電性高分子であって、そのイオン性液体を構成するアニオン成分が、導電性高分子のドーパントとなり得る成分である場合のことをいう。導電性高分子に後からイオン性液体を含浸させた

ものであってもよく、また、導電性高分子の合成過程からイオン性液体が共存しているものであっても良い、のは言うまでも無い。

<電解重合>

電解重合は、例えば、ピロールモノマーを支持電解質と共に溶媒に溶解し、陽極酸化する事により脱水素重合する方法で、陽極上に導電性高分子であるポリピ
5 ロールを析出させることができる。一般的に、ポリマーの酸化還元電位はモノマーに比べて低いため、重合過程でさらにポリマー骨格の酸化が進み、それに伴って支持電解質であるアニオンがドーパントとしてポリマー中に取り込まれる。電
10 解重合においては、こうしたメカニズムにより、後でドーパントを加えなくても、導電性を有するポリマーが得られると言う利点がある。また後述するように、電解重合に炭素電極を用いその表面に導電性高分子を析出させることは、その様な電極をそのまま電気二重層キャパシターなどの分極電極として使用できるので好ましい。

アニオンがドーパントとしてポリマー中に取り込まれる支持電解質としては、
15 例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、n-ブ
20 ロピルリン酸エステル、イソプロピルリン酸エステル、n-ブチルリン酸エステル、n-ヘキシルリン酸エステル、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、4フ
 ッ化ホウ素テトラn-ブチルアンモニウム、などを例示する事ができる。

本発明で説明するとおり、導電性高分子のドーパントの一部と、イオン性液体を構成するアニオン成分とが、同一成分である場合には、特に好ましい。

<イオン性液体の存在下における電解重合>

25 イオン性液体の存在下における電解重合によって、導電性高分子の合成過程からイオン性液体が共存していることになる。先述のとおり、イオン性液体を構成するカチオン成分やアニオン成分は、導電性高分子のドーパントとなり得る成分であっててもよく、また導電性高分子のドーパントとなり得ない成分であっててもよ

い。導電性高分子のドーパントとならない場合であっても、導電性高分子の中に含まれる（導電性高分子と共存する）ことになる。

導電性高分子のドーパントの一部と、イオン性液体を構成するアニオン成分とが、同一成分である場合には、より好ましい。理由は、導電性高分子の合成過程において、ドーブ・脱ドーブ反応に関与するドーパントが取り込まれるため、電気二重層キャパシターを構成した場合の擬似容量の増大に直結するからである。

<有機溶媒>

本発明においては、前記導電性高分子が、有機溶媒の存在下における電解重合により得られることは、好ましい。以上述べた本発明に適したイオン性液体には、さらに溶液粘度の改善を目的として各種の溶媒を添加しても良い。この様な目的に使用できる溶媒として、水、メタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン等の溶媒を例示することができる。イオン性液体を含む有機溶媒中で電解重合することは、後述のとおり、電解重合膜のドーブ・脱ドーブ反応量が増えるという観点で、好ましい。

<「導電性高分子と電極とを含む電極複合体」の形態の詳細>

次に、本発明の電解質と電極との複合体や電気化学素子の一例として、電気二重層キャパシターの分極電極を作製する方法について述べる。もちろん、本発明の電極複合体は、製造方法に限定を受けないことは言うまでも無い。

本発明における分極電極の基本的な構成は、炭素材料と導電性高分子との複合材料とからなるようにすることが好ましい。

<電極の表面に担持>

導電性高分子／炭素複合材料電極を作製する第一の方法は、エタノールやメタノール、メチルピロリドンなどの有機溶媒に、電極材料である導電性高分子と上記炭素材料と、さらに結着剤を加えて分散液とし、これを金属集電体の表面に塗布した後乾燥する方法である。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン等のフッ素樹脂が好ましく用いられる。結着剤の前記電極材料に対する使用量は5～20重量%程度である事が好ましい。前記金属集電体として

は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、チタン、タンタル等の金属が好ましく用いられ、これらの金属に金や白金メッキを施したものでも良く、高分子フィルムに金属層を形成したものでも良い。また、前記金属集電体は圧延箔、パンチング箔、エッチド箔、エキスパンドメタル箔等の形で用いられる事がより好ましい。分極電極を、集電体とせずシート状とする場合には、導電性高分子／炭素複合材料を上記結着剤と共に混合し、さらに潤滑剤を加えてペースト状としてから、押し出し成形して、これを圧延ロールで圧延して電極シートとすることができる。

導電性高分子／炭素複合材料電極を作製する第二の方法は、導電性高分子重合液に炭素材料を分散させておいて化学重合を行い、炭素材料の表面を導電性高分子によって被覆する方法である。この様にして作製した導電性高分子被覆炭素材料を用いて、第一の方法と同様に、分極電極を作製する。

導電性高分子／炭素複合材料電極を作製する第三の方法は、まずエタノールやメタノール、メチルピロリドンなどの有機溶媒に炭素材料および結着剤を加えて分散液とし、これを金属集電体の表面に塗布後乾燥する事により炭素電極を作製する。次にこれを電極として用いて電解重合を行い炭素電極の表面に導電性高分子の薄膜を形成し、炭素材料の表面に導電性高分子が薄く被覆された構成とする事である。この方法で作製された分極電極は導電性高分子の層を極めて薄くできるのでインピーダンスの低減には有益な方法である。

<炭素材料>

さらに前記炭素材料には、活性炭粉末、および／またはグラファイト粉末が含まれることが好ましい。活性炭粉末やグラファイト粉末を添加することにより、電極抵抗の低減と表面積の拡大とを図ることができる。従って、炭素材料として特に好ましいのは、表面積の大きなアセチレンブラックやファーネストブラック等のカーボンブラック、細孔径の比較的大きな活性炭粒子、粒径の比較的小さなカーボンファイバー、グラファイトファイバー、カーボンナノチューブ等である。更に詳しくは、比表面積の値が、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素材料が好ましい。

<電気二重層キャパシター>

次に一例として、このようにして作製された分極電極を用いた電気二重層キャパシターの構成についてのべる。

第1図には電気二重層キャパシターの概念構成を示す。01、02はそれぞれ分極電極および電解液、03は多孔性のセパレータ、04、05は電極端子、06は電気絶縁性のガスケットである。はじめに、上記の方法に従って集電体付きの導電性高分子／炭素複合体電極（分極電極と言う）を作製し、次に電極／セパレータ／電極からなる3層構造の構造体を作製する。次にこれらを本発明のイオン性液体電解液と共に金属ケースに封入し、集電体を二重層キャパシター電極端子に接合する。

10 <導電性高分子膜と電極を含む、レドックスキャパシター用電極複合体>

本発明において、導電性高分子の形状が、膜状の「導電性高分子膜」の形態を持つことは、擬似容量の増大が見込まれるため、好ましい一つの形態である。従って、本発明でいう電極複合体とは、「導電性高分子膜」と、電極とからなるものをも、いう。

15 導電性高分子膜と電極を含み、かつ、レドックスキャパシター用として使用できる限りにおいては、電極複合体の形態は特に限定されない。レドックスキャパシター用電極複合体の効果・作用は、電気二重層キャパシターの容量を、導電性高分子由来の擬似容量によって増大させることである。

<導電性高分子膜の実使用状態における厚み>

20 本発明における実使用状態とは、25℃常圧でレドックスキャパシターとして通常実際に使用されている状態のことをいう。すなわち、「実使用状態における厚み」とは、実際に使われているキャパシターを分解し、そのまま、25℃常圧で測定する厚みのことをいう。従って、電解液等で、膨潤している導電性高分子膜の厚みである。

25 このようにして、導電性高分子膜と電極を含むキャパシターにおいて、実使用状態にあるキャパシターを分解し、厚みの観点で分析可能となる。また、導電性高分子膜や電極などを元素分析・IR測定やNMR測定等の機器分析等で分析可能であるため、本発明のレドックスキャパシター用電極複合体は、分析可能であ

ることは言うまでもない。

＜導電性高分子膜の25℃48時間乾燥させたときにおける厚み＞

なお、25℃48時間乾燥させたときにおける厚みとは、実際に使われているキャパシターを分解し、25℃48時間乾燥させたときにおける厚みである。従
5 って、実使用時に電解液等で膨潤していた厚みよりも、この乾燥の結果、ある程度収縮している導電性高分子膜の厚みである。

このようにして、導電性高分子膜と電極を含むキャパシターにおいて、実使用状態にあるキャパシターを分解した後、25℃48時間乾燥させた後の厚みの観点で分析可能となる。また、導電性高分子膜や電極などを元素分析・IR測定や
10 NMR測定等の機器分析等で分析可能であるため、本発明のレドックスキャパシター用電極複合体は、分析可能であることは言うまでもない。

＜イオン性液体を必須成分とするレドックスキャパシター用の電解質＞

なお、本発明のイオン性液体は、イオン性液体を必須成分とするレドックスキャパシター用の電解質として、好適に用いられる。

15 ここでいうレドックスキャパシター用の電解質とは、本発明の中で上述してきたイオン性液体を構成するアニオン成分や、本発明の中で上述してきたイオン性液体を構成するカチオン成分などからなる電解質のことである。

本発明のレドックスキャパシター用の電解質の目的に適当なカチオン成分としては、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、トリアジン誘導体カチオン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。中でもイミダゾリウムカチオンは使い
20 易さの観点から本目的のカチオンとして好ましく用いられる。

レドックスキャパシター用の電解質の目的に適当なアニオン成分としては、 Br^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 $\text{R}_\text{A}\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHR}_\text{A}\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 SO_4^{2-} などを例示する事ができるが、これらに限定されるもの
25 ではない。ここで R_A は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示し、フッ素を含んでいても良い。

さらに、レドックスキャパシター用の電解質の目的に適切なアニオン成分は、カルボキシラト ($-\text{COO}^-$) を含むアニオンである、 $\text{R}_\text{B}\text{COO}^-$ 、 $^-\text{OOC}\text{R}_\text{B}$ 、 COOH 、 $^-\text{OOC}\text{R}_\text{B}\text{CCOO}^-$ 、 $\text{NH}_2\text{CHR}_\text{B}\text{COO}^-$ (ここで R_B は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示し、フッ素を含んでいても良い。) は、本目的に好ましく用いられる。

また、レドックスキャパシター用の電解質の目的に適切なアニオン成分は、スルホン酸アニオン ($-\text{SO}_3^-$) を含むアニオンである、 $\text{R}_\text{C}\text{SO}_3^-$ 、 $\text{R}_\text{C}\text{OSO}_3^-$ (ここで R_C は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、エーテル基、エステル基、アシル基などを含む置換基を示し、フッ素を含んでいても良い。) 、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、などは本目的に好ましく用いられる。

また、さらに、レドックスキャパシター用の電解質の目的に適切なアニオンとして、 BF_4^- を用いると、低粘度のイオン性液体が得られ、本発明の目的に好ましく用いることができる。

また、本発明の中で上述してきた導電性高分子膜の電解質のドーパントや、支持電解質などの電解質が含まれることは、言うまでも無い。

＜イオン性液体を必須成分とする電解質と、電極複合体からなる、レドックスキャパシター＞

本発明では、イオン性液体を必須成分とする電解質と、本発明のレドックスキャパシター用電極複合体からなる、レドックスキャパシターを構成できる。

イオン性液体を構成するイオンとして、スルホン酸アニオン ($-\text{SO}_3^-$) または、カルボキシラト ($-\text{COO}^-$) または BF_4^- を含むことを特徴とする、レドックスキャパシターが、好ましい。

＜イオン性液体を必須とする電解質が更に有機溶媒を含むことを特徴とする、レドックスキャパシター＞

また、イオン性液体に加えて有機溶媒を含むことを特徴とする、レドックスキャパシターも、好ましい形態である。

この様な目的に使用できる溶媒として、水、メタノールなどのアルコール類、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチラクトン等の溶媒を例示することができる。

イオン性液体および有機溶媒を加えた系のレドックスキャパシターは、好ましい。

＜有機溶媒（A）とイオン性液体（B）の重量比＞

有機溶媒を含む電解質の場合、本発明のレドックスキャパシターにおける有機溶媒（A）とイオン性液体（B）の重量比（A）／（B）は5以下であり、さらに好ましくは、0.6～1.6、最も好ましくは0.8～1.2である事を特徴としている。重量比が5よりも多い場合は、溶液の粘度が低下するメリットもあるものの、導電性高分子近傍でのイオン性液体を構成するドーパント濃度が低下し、ドーブ反応がスムーズに起きにくい傾向が有る。

＜ドーブ、脱ドーブ反応＞

本発明に好ましく用いられる導電性高分子のドーパントとしては、それが導電性高分子の伝導度や熱安定性に与える影響を考慮して選択される。本発明の導電性高分子に好ましく用いられるドーパントとしては、p-トルエンスルホン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、アントラキノーン-2-スルホン酸イオン、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、n-プロピルリン酸イオン、過塩素酸イオン、4-フッ化ホウ酸イオン、等を例示する事ができる。中でも、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、4-フッ化ホウ酸イオンが好ましい。

＜導電性高分子のドーブ、脱ドーブ反応がイオン性液体中で行われること＞

次に、イオン性液体を構成するアニオン成分、及び導電性高分子のドーパントの少なくとも一部、が同一成分であることを特徴とする複合体について説明する

。

本発明に好ましく用いられるイオン性液体を構成するアニオン成分は導電性高分子のドーパントとともに成り得る成分であり、この様なイオン性液体中で導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を行なう事が本発明の要点である。こうすることで、導電性高分子の脱ドーピング反応が起きた場合でも、導電性高分子に対して有効にドーパントとなり得るアニオンが常に導電性高分子の近傍に存在する状態を実現することが可能となる。これに対して、通常の有機溶媒中での導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応では、脱ドーピングしたドーパントが、有機溶媒中に拡散し安定化してしまい、再ドーピングが困難となる。従って、イオン性液体中でドーピング、脱ドーピング反応を実施し、さらにその際、イオン性液体を構成するアニオン成分を導電性高分子のドーパントになり得る成分としておくことは、ドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の向上に著しい効果をもたらすものとなる。少なくとも本発明の系でドーピング、脱ドーピング反応を繰り返した後は、導電性高分子のドーパントとイオン性液体を構成するアニオン成分の一部とが、共通成分であるイオン性液体・導電性高分子複合体が形成される。すなわち、ドーピング、脱ドーピング反応の開始時点では、導電性高分子のドーパントとイオン性液体を構成するアニオン成分とが必ずしも同一である必要はないが、繰り返しドーピング、脱ドーピング反応が進行した後の時点では、少なくともイオン性液体を構成するアニオン成分の一部が導電性高分子のドーパントとして取り込まれ、イオン性液体を構成するアニオン成分、及び導電性高分子のドーパントの少なくとも一部が同一の成分を有する事になる。無論、例えば4-フッ化ホウ酸イオン (BF_4^-) などを用いて最初からアニオン成分とドーパントを同一の成分とすることがより好ましい。

同様に、イオン性液体を含む有機溶媒中で電解重合した電解重合膜と、電極とからなる電極複合体を使用し、イオン性液体を含む有機溶媒中でレドックスキャパシターを構成することは好ましい。この場合、イオン性液体を含む有機溶媒中でドーピング、脱ドーピング反応を実施し、さらにその際、イオン性液体を構成するアニオン成分を導電性高分子のドーパントになり得る成分としておくことは、ドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の向上に著しい効果をもたらすものとなる。

＜電解質と電極との複合体＞

前述のとおり、本発明でいう電極複合体とは、導電性高分子膜と、電極とからなるものをいう。

一方、本発明の第20で説明する、電解質と電極との複合体とは、電極と、電
5 解質からなるものである。すなわち、電極および／または導電性高分子膜との電
極複合体（一形態は複合電極）と、導電性高分子膜のドーパントや、イオン性液
体を構成するアニオン成分・カチオン成分などの電解質や、支持電解質などの電
解質、などの系全体（システム全体）をいう。

「電解質と電極との複合体」の作製方法は、例えば、以下の通りである。

10 すなわち、電極および／または導電性高分子膜との複合電極と、導電性高分子
膜のドーパントやイオン性液体を構成するアニオン成分・カチオン成分などの電
解質や、支持電解質などの電解質、などの系を構成することによって、「電解質
と電極との複合体」を実現する。

例えば、これまで説明した「導電性高分子と電極とを含むレドックスキャパシ
15 ター用電極複合体」の一例である複合電極や分極電極と、電解質とを組み合わせ
ることによって、作製する。

＜イオン性液体と導電性高分子とを含む、レドックスキャパシターに用いられ
る電解質と、電極との複合体＞

少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含む、レドックスキャパシターに
20 用いられる電解質と、電極との複合体は、前記導電性高分子のドーブ、脱ドーブ
反応が前記イオン性液体溶液中で行なわれることを特徴とするレドックスキャ
シターに好ましく使用できる。

図面の簡単な説明

第1図 電気二重層キャパシターの概念構成を示す図。

25 符号の説明

- 01 分極電極および電解液
- 02 分極電極および電解液
- 03 多孔性セパレータ

04 電極端子

05 電極端子

06 電気絶縁性ガasket

5 実施例

(イオン性液体の合成)

本発明のイオン性液体の合成例についてのべる。

(1) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(I L S-1と略す): 広栄化学より購入した市販品を使用した。

10 (2) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(I L S-2と略す): 広栄化学より購入した市販品を使用した。

(3) 1-エチル-3-エチルイミダゾリウムp-トルエンスルフォナート(I L S-3と略す)

15 乾燥した丸底フラスコに4.02g(41.7mmol)のN-エチルイミダゾールと20mlのDMFとを入れ攪拌した。8.35g(41.7mmol)のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加え、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlのエーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションによって取り除き8.1gの黄色の液体を回収した。収率は65.5%であった。¹H-NMRスペクトルより回収した
20 液体の構造を同定した。得られたイミダゾリウム塩は、-59.5℃のガラス転移温度(T_g)を有していた。

[スペクトルデータ]: 500MHz、¹H-NMR(DMSO-d₆)

σ=1.35(triplet、J=5Hz、3H)、2.23(singlet、3H)、4.15(quartet、J=5Hz、2H)、7.06(doublet、J=5Hz、2H)、7.44(doublet、J=5Hz、2H)、7.74(singlet、2H)、9.04(singlet、3H)

25 (4) 1-メチル-3-エチルイミダゾリウムp-トルエンスルフォナート(I L S-4と略す)。

乾燥した丸底フラスコに2.30g (28.0mmol) のN-メチルイミダゾールと20mlのDMFとを入れよく攪拌した。5.61g (28.0mmol) のエチルp-トルエンスルフォナートを、氷冷下、前記フラスコ中にすばやく加え、さらに23時間攪拌した。この反応液を氷冷した200mlエーテル中に滴下した。エーテルをデカンテーションにより取り除き、5.90gの黄色の液体を回収した。収率は74.4%であった。1H-NMRスペクトルより回収した液体の構造を同定した。得られたイミダゾリウム塩は、-85.7℃のガラス転移温度(T_g)を有していた。

[スペクトルデータ]: 500MHz、¹H-NMR (DMSO-d₆)

σ=1.33 (triplet、J=5Hz、3H)、2.22 (singlet、3H)、3.77 (singlet、3H)、4.12 (quartet、J=5Hz、2H)、7.06 (doublet、J=5Hz、2H)、7.44 (doublet、J=5Hz、2H)、7.65 (singlet、2H)、7.72 (singlet、2H)、9.08 (singlet、3H)

(5) N-エチルイミダゾリウム酢酸塩 (ILS-5と略す。)

乾燥した丸底フラスコ中でN-エチルイミダゾール10gに99.7%酢酸6mlを加え、これを温度0℃に維持しながら12時間攪拌した。得た反応生成物を、1000mlのジエチルエーテル中に攪拌しながら滴下した。その後、ジエチルエーテルを室温で溜去し、さらに真空乾燥を行いN-エチルイミダゾリウム酢酸塩15.9gを得た。ガラス転移点は-51.7℃であった。

(イオン性液体と有機溶媒の混合溶液)

ILS-1にアセトニトリル、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトンを下記の割合で配合した。

・実施例12用: ILS-1 (50重量部) + アセトニトリル (50重量部)

混合溶液

・実施例13用: ILS-1 (50重量部) + プロピレンカーボネート混合溶液 (50重量部)

・実施例14用: ILS-1 (50重量部) + γ-ブチラクトン (50重量部)

部) 混合溶液

・実施例 15 用: I L S-1 (80 重量部) + アセトニトリル (20 重量部)

) 混合溶液

・実施例 16 用: I L S-1 (60 重量部) + アセトニトリル (40 重量部)

5 混合溶液

・実施例 17 用: I L S-1 (40 重量部) + アセトニトリル (60 重量部)

混合溶液

・実施例 18 用: I L S-1 (20 重量部) + アセトニトリル (80 重量部)

混合溶液

10 (電極の作製)

本発明になる、ドーブ・脱ドーブ反応利用型電気二重層コンデンサ (レドックスキャパシター) 用電極の作製について述べる。

アセチレンブラック (70 重量部)、ポリテトラフルオロエチレン (15 重量部)、グラファイト粉末 (15 重量部)、テトラブチルアンモニウムテトラフル
15 オボレート (50 重量部)、メタノール (150 重量部) からなる混合物を良く混練した。なお、用いたアセチレンブラックは比表面積 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ のもの、グラファイト粉末は平均粒径 $4 \mu\text{m}$ 、比表面積 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ のものである。この混練物を表面エッチングしたアルミニウム箔 (厚さ $20 \mu\text{m}$) の集電体全体が覆われる様に厚さ $20 \mu\text{m}$ で塗布し、その後 150°C で加熱処理してメタノールを除
20 き電極とした (以下、「炭素電極 1」という)。

(A) 電解重合によるポリピロール/炭素複合電極の作製 (有機溶媒中での合成)

上記の炭素電極 1 を、ピロール (0.1 M) およびテトラブチルアンモニウムテトラフルオボレート (0.1 M) を含むアセトニトリル溶液中に配置し、炭素
25 電極 1 に 1.5 V の定電圧を 50 分間印加して電解重合反応をおこない、電解重合ポリピロール層を炭素電極 1 上に形成した。

(B) 電解重合によるポリピロール/炭素複合電極の作製 (イオン性液体中での合成)

炭素電極 1 を、ピロール (0. 1 M) およびテトラブチルアンモニウムテトラフルオボレート (0. 1 M) を含むイオン性液体中に配置し、炭素電極 1 に 1. 5 V の定電圧を 5 0 分間印加して電解重合反応をおこない、電解重合ポリピロール層を炭素電極 1 上に形成した。

5

(特性の測定・評価)

導電性高分子コンデンサのドーピング、脱ドーピング反応を行い、その繰り返し安定性を測定した。まず、0 ~ 1. 1 V の範囲で充電させ、その放電曲線を積分することによってその電極の容量を求めた。得られた容量を規格化するために、集電体部分のをぞいた複合体電極の重量を測定し単位グラムあたりの容量を計算した。この様な充電放電の反応を繰り返し実施し、容量変化を測定する事により、その繰り返し安定性を評価した。なお、初期容量として容量が安定する 5 サイクル目の値を採用し、1 0 0 0 回繰り返し後の容量値との比較を行いドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の評価とした。各実施例の特性評価結果を表 1、表 2 に示す。

15

(実施例 1 ~ 5)

(A) の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、I L S - 1 ~ I L S - 5 のイオン性液体中で充電・放電反応を行なった。その結果を表 1 にしめす。イオン性液体中での充放電、つまりドーピング、脱ドーピング反応繰り返し安定性は非常にすぐれており、特に I L S - 1 の場合には顕著な安定性を示す事がわかった。

20

25

表 1

	電極複合体の 作製	充電・放電反応の測定		
	電解重合溶媒 (高分子合成用 溶媒)	充電・放電反 応測定用溶 媒	10 サイクル後 の容量密度 (F/g)	1000 サイ クル後の 容量保持 率
実施例 1	AN	ILS-1	462	91%
実施例 2	AN	ILS-2	453	87%
実施例 3	AN	ILS-3	420	84%
実施例 4	AN	ILS-4	413	83%
実施例 5	AN	ILS-5	385	81%
実施例 6	ILS-1	ILS-1	498	91%
実施例 7	ILS-2	ILS-2	485	88%
実施例 8	ILS-3	ILS-3	463	84%
実施例 9	ILS-4	ILS-4	440	84%
実施例 10	ILS-5	ILS-5	405	81%
実施例 11	AN	AN	337	70%

AN : アセトニトリル

5 (実施例 6 ~ 10)

(B) の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1
 ~ ILS-5 のイオン性液体中で充電・放電反応を行なった。その結果を表 1 に
 しめす。テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (0.1M) のアセ
 トニトリル溶液中で重合した場合より、イオン性液体中で重合した方が、ドーブ
 10 、脱ドーブ量、繰り返し安定性が安定する結果であり、特に ILS-1 の場合に
 は顕著な安定性を示す事がわかった。

(実施例 11)

(A) の方法で作製した複合電極をもちいて、比較実験としてイオン性液体の
 代わりにテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート (0.1M) のアセ
 15 トニトリル溶液を使用してその充放電の繰り返し安定性を検討した。支持電解質
 であるアニオンを、電解重合法でドーパントとして導電性高分子中に取り込むに

は、既に述べた様に、前述した各種アニオンのナトリウム塩、エステル、アンモニウム塩等の形で水などの溶媒に溶かし込みこの溶液中で電解重合すればよい。

イオン性液体を用いた場合の充放電の容量に比べて、アセトニトリル溶液を用いた場合の充放電の容量は小さく、イオン性液体を用いる本発明の方法が優れて

5 いる事がわかった。

表 2

	電極複合体の作製 電解重合溶媒（高分子合成用溶媒）	充電・放電反応の測定				
		充電・放電反応測定用溶媒			測定結果	
		イオン性液体	添加した溶媒有機溶媒	添加した有機溶媒の割合（*）	10 サイクル後の容量密度（F/g）	1000 サイクル後の容量保持率
実施例 1 2	ILS-1	ILS-1	AN	50 重量部	5 6 0	9 4 %
実施例 1 3	ILS-1	ILS-1	PC	50 重量部	5 1 4	9 2 %
実施例 1 4	ILS-1	ILS-1	γ BL	50 重量部	5 0 8	9 2 %
実施例 1 5	ILS-1	ILS-1	AN	20 重量部	5 0 4	9 0 %
実施例 1 6	ILS-1	ILS-1	AN	40 重量部	5 2 3	9 1 %
実施例 1 7	ILS-1	ILS-1	AN	60 重量部	5 2 9	9 1 %
実施例 1 8	ILS-1	ILS-1	AN	80 重量部	5 0 8	8 8 %
実施例 1 9	ILS-1	ILS-1	AN	10 重量部	4 6 5	8 3 %
実施例 2 0	ILS-1	ILS-1	AN	90 重量部	4 5 5	8 4 %

（*）溶液の総量を 100 重量部とした。

PC：プロピレンカーボネート

γ BL： γ -ブチラクトン

10 （実施例 1 2～1 4）

（B）の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1 のイオン性液体中に溶媒としてアセトニトリル、プロピレンカーボネート、 γ -ブ

チルラクトン $50\text{wt}\%$ 溶かして充電・放電反応を行なった。その結果を表2にしめす。この結果から、イオン性液体に適当な有機溶媒、好ましくはアセトニトリルを溶解させる事で充放電の容量をさらに向上できる事が分かった。

(実施例15～18)

- 5 (B)の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1のイオン性液体中に溶媒としてアセトニトリルを加える量を変化させて(ILS-11～17)充電・放電反応を行なった。その結果を表2にしめす。この結果から、アセトニトリルの割合が20重量部～80重量部でイオン性液体単独よりも充放電容量が高くなる結果が得られ、50重量部で充放電容量が最も高くなる
- 10 ことが分かった。

(実施例18, 19)

- (B)の方法で作製した導電性高分子／炭素複合電極をもちいて、ILS-1のイオン性液体中に溶媒としてアセトニトリルを加える量を10重量部、90重量部で充放電反応を行なった。その結果を表2にしめす。加える溶媒が少なすぎ
- 15 ても、多すぎても充放電の容量は低くなる傾向が有ることがわかった。

(実施例20)

- (B)の方法で作製した2枚の導電性高分子／炭素複合電極の間に厚み $25\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン製多孔質フィルムセパレータを挟みこみ、第1図に示した容器にセットし、上下電極と集電体電極を接合した。さらに実施例1
- 20 2でもちいた溶質を溶かしたイオン性液体を添加し、その後電気絶縁性のガスケットでシールして素子を作製した。この様な素子において、実施例と同様のドーピング、脱ドーピング反応を行なってその繰り返し反応を測定したが、1000回繰り返し後の容量保持率は93%であり、実施例12と同様な繰り返し安定性にすぐれた特性を確認できた。

25 産業上の利用可能性

本発明によって、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応の繰り返し安定性の改良された電解質と電極との複合体を実現できる。この様な導電性高分子膜と電極複合体は擬似容量を用いた二重層キャパシタの電極材料として適用が可能であ

り、さらには導電性高分子のレドックス反応を利用したレドックスキャパシターに広く適用できる。

請求の範囲

1. 導電性高分子と電極とを含む、レドックスキャパシター用電極複合体。
2. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、更にイオン性液体を含むことを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。
- 5 3. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、更にイオン性液体を含む、かつ、請求の範囲第1項記載の導電性高分子が前記イオン性液体を構成するアニオン成分と同一のアニオンをドーパントとして含むことを特徴とする、レドックスキャパシター用電極複合体。
4. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、電解重合により得られることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。
- 10 5. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、イオン性液体の存在下における電解重合により得られることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。
6. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、スルホン酸アニオン ($-SO_3^-$) または、カルボキシラト ($-COO^-$) または BF_4^- から選ばれる1種以上のイオンを構成成分として含むイオン性液体の存在下における電解重合により得られることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。
- 15 7. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、有機溶媒の存在下における電解重合により得られることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。
- 20 8. 請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリキノン、および、これらの高分子の誘導体、及びアミノ基を有する芳香族化合物を重合してなる高分子から選ばれる少なくとも1種類以上であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。
- 25 9. 請求の範囲第1項記載の導電性高分子が、請求の範囲第1項記載の電極の表面に担持されてなることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のレドックスキャ

パシター用電極複合体。

10. 請求の範囲第9項記載の電極が炭素材料であることを特徴とする、請求の範囲第9項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。

11. 導電性高分子膜と電極とを含む、レドックスキャパシター用電極複合体。

5 12. 請求の範囲第11項記載の導電性高分子膜の実使用状態における厚みが0.1～1000 μm であることを特徴とする請求の範囲第11項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。

13. 請求の範囲第11項記載の導電性高分子膜を25℃48時間乾燥させたときにおける厚みが0.05～500 μm であることを特徴とする請求の範囲第11項記載のレドックスキャパシター用電極複合体。

14. イオン性液体を必須成分とするレドックスキャパシター用の電解質。

15. イオン性液体を必須成分とする電解質と、請求の範囲第1項～第13項の記載のレドックスキャパシター用電極複合体と、からなるレドックスキャパシター。

15 16. 請求の範囲第15項記載のイオン性液体を必須とする電解質が、スルホン酸アニオン ($-\text{SO}_3^-$) または、カルボキシラト ($-\text{COO}^-$) または BF_4^- を含むことを特徴とする請求の範囲第15項記載のレドックスキャパシター。

17. 請求の範囲第15項記載のイオン性液体を必須とする電解質が、更に有機溶媒を含むことを特徴とする、請求の範囲第15項記載のレドックスキャパシター。

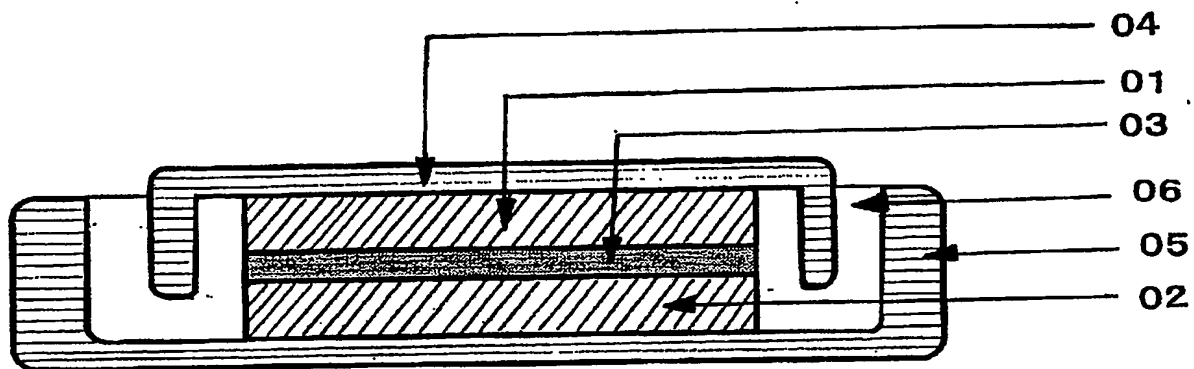
18. 有機溶媒 (A) とイオン性液体 (B) の重量比 (A) / (B) が5以下であることを特徴とした請求の範囲第17項記載のレドックスキャパシター。

19. 電気エネルギーの貯蔵と放出に、電極材料の酸化還元、電気二重層における充放電、電極表面でのイオンの吸脱着のすべてあるいは一部を利用する、少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含むレドックスキャパシターであって、
25 前記導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応が前記イオン性液体溶液中で行なわれることを特徴とする、請求の範囲第15項～第18項のいずれかに記載のレドックスキャパシター。

20. 少なくともイオン性液体と導電性高分子とを含み、導電性高分子のドーピング、脱ドーピング反応を利用した請求の範囲第15項～第19項のいずれかに記載のレドックスキャパシターに用いられる請求項14記載の電解質と、電極との複合体であって、前記イオン性液体を構成するアニオン成分と導電性高分子のドーパントの一部とが同一成分であることを特徴とする、複合体。
- 5 21. 少なくとも一つの電極がポリピロール膜を複合化した電極からなることを特徴とする、請求の範囲第20項記載の複合体。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01G9/058, H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01G9/058, H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1992-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 06-104142 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 15 April, 1994 (15.04.94), Page 2, right column, line 3 to page 3, left column, line 19 (Family: none)	1, 9, 11, 21 3, 10, 12, 13, 19, 20
X Y	JP 2002-203742 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 19 July, 2002 (19.07.02), Page 2, left column, line 2 to page 5, left column, line 22 (Family: none)	1, 4, 7, 8, 17 5, 6, 16
X	JP 2001-185459 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text & DE 010051132 A & US 6414637 B1	1, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2004 (16.12.04)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-311839 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 07 November, 2000 (07.11.00), Page 2, left column, line 30 to page 5, left column, line 35 (Family: none)	1, 2, 8, 14, 15 3, 5, 6, 10, 16, 19, 20
X Y	JP 2001-085063 A (NGK Insulators, Ltd.), 30 March, 2001 (30.03.01), Page 2, right column, line 37 to page 5, left column, line 24 & EP 1085541 A2 & US 6501540 B1	1, 2, 8, 14, 15 3, 5, 6, 16, 19, 20
X Y	WO 01/93289 A1 (Kanebo, Ltd.), 06 December, 2001 (06.12.01), Full text & DE 200023195 U & US 2004-0004208 A	1 9
X Y	JP 2002-265598 A (Katsuhiko NAOI), 18 September, 2002 (18.09.02), Page 7, right column, line 46 to page 8, left column, line 20; page 10, right column, line 38 to page 11, left column, line 35 & WO 02/073632 A1 & EP 1376619 A1	1 19
X Y	JP 06-104141 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 15 April, 1994 (15.04.94), Page 2, left column, line 2 to page 2, right column, line 27 (Family: none)	1, 9, 11, 12, 13, 21 10
X Y	JP 2000-223372 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.00), Page 2, left column, line 2 to page 2, right column, line 48 (Family: none)	1, 9, 11, 12, 13, 21 10, 19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01G 9/058 , H01G 9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01G 9/058 , H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1992~1996年

日本国公開実用新案公報 1971~2004年

日本国登録実用新案公報 1994~2004年

日本国実用新案登録公報 1996~2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 06-104142 A (日新電機株式会社) 1994. 04. 15, 第2 ページ右欄第3行~第3ページ左欄第19行 (ファミリーなし)	1, 9, 11, 21
Y		3, 10, 12, 13, 19, 20
X	JP 2002-203742 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 07. 19, 第2ページ左欄第2行~第5ページ左欄第22行 (ファミリ ーなし)	1, 4, 7, 8, 17
Y		5, 6, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 文に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 2004

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 匡明

5 R

8 2 2 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3520

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-185459 A (三菱化成株式会社) 2001. 07. 06, 全文 & DE 010051132 A, US 6414637 B1	1, 3
X	JP 2000-311839 A (三菱化成株式会社) 2000. 11. 07, 第2ページ左欄第30行～第5ページ左欄第35行 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 14, 15
Y		3, 5, 6, 10, 16, 19, 20
X	JP 2001-085063 A (日本碍子株式会社) 2001. 03. 30, 第2ページ右欄第37行～第5ページ左欄第24行 & EP 1085	1, 2, 8, 14, 15
Y	541 A2, US 6501540 B1	3, 5, 6, 16, 19, 20
X	WO 01/93289 A1 (鐘紡株式会社) 2001. 12. 06, 全文 &	1
Y	DE 200023195 U & US 2004-0004208 A	9
X	JP 2002-265598 A (直井勝彦) 2002. 09. 18, 第7ペー ジ右欄第46行～第8ページ左欄第20行, 第10ページ右欄第38行～	1
Y	第11ページ左欄第35行 & WO 02/073632 A1, EP 1376619 A1	19
X	JP 06-104141 A (日新電機株式会社) 1994. 04. 15, 第2 ページ左欄第2行～第2ページ右欄第27行 (ファミリーなし)	1, 9, 11, 12, 13 , 21
Y		10
X	JP 2000-223372 A (日新電機株式会社) 2000. 08. 11, 第2ページ左欄第2行～第2ページ右欄第48行 (ファミリーなし)	1, 9, 11, 12, 13 , 21
Y		10, 19